

## IX.- Détermination du mercure dans les poissons

Les travaux sur la présence de mercure dans les poissons de mer feront partie de l'étude de la pollution des poissons menée en collaboration avec la Station de Pêche Maritime d'Ostende dirigée par M. P. Hovart et l'I.R.C. (Ter-vuren), tous deux du Ministère de l'Agriculture, dans le cadre général des recherches que mènent ces deux institutions sur l'influence des polluants sur la chaîne alimentaire. L'institut de Recherches Chimiques (IRC) s'occupe uniquement de la partie purement chimique de ces recherches. L'étude d'un maximum de polluants est prévue; seul le cas du mercure est envisagé ici.

Les travaux analytiques ont été exécutés essentiellement par M. E. Pauwels.

### Méthodes

Trois méthodes ont été appliquées jusqu'à présent :

- 1) a.-  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$   
b.- puis  $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl} - \text{SnCl}_2$
- 2) a.-  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$  (sous réfrigérant)  
b.- comme 1 b
- 3) a.- comme 2 a  
b.-  $\text{NaBH}_4$

Dans tous les cas la mesure est faite par absorption atomique, au MAS 50 . La méthode (3) est retenue pour les raisons suivantes : possibilité de traiter facilement 10 g d'échantillon et plus (1 g max. suivant 1), peu de réactifs et faible blanc (méth. 1 en donne le plus), dosage Hg de  $\text{CH}_3 - \text{Hg} - \text{Cl}$  (ce n'est pas le cas de la méthode 1 ), aucune difficulté (formation de mousse lors de la mesure : méthode 1 ).

Le blanc : vaut  $0,05 \mu\text{g Hg} \pm 0,01$  ( $\pm 17 \%$ ) ce qui correspond à  $50 \pm 9$  ppb pour un échantillon de 1 g ou  $17 \pm 3$  ppb pour un échantillon de 3 g (moyenne de nos prises).

La limite de sensibilité est de l'ordre de 6 ppb en opérant sur 10 g d'échantillon, mais on peut travailler avec un poids supérieur.

La répétabilité : écart type relatif de 10 % entre prises différentes des filets d'un même poisson; la dispersion de Hg dans les filets est donc incluse.

### Interférences

- un absorbeur garni de  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  est intercalé avant la cellule de mesure, pour retenir la vapeur d'eau. Il a été vérifié qu'il ne s'y produit pas de retenue de Hg.
- en ce qui concerne l'interférence de  $\frac{I_2}{I^-}$  elle conduit à une diminution de la valeur de l'absorption. D'après nos essais, cette interférence dépend des teneurs absolues en Hg et en  $I^-$  et aussi de  $\frac{[I^-]}{[\text{Hg}]}$

Il est impossible ici de rendre compte de tous les résultats obtenus; en résumé : de 0 à 0,5  $\mu\text{g}$  Hg (0 à 0,5 ppm Hg pour 1 g échantillon) il n'y a aucune interférence pour  $I^- < 80 \mu\text{g}$ , soit un rapport de 160 pour une teneur de 0,5 ppm Hg dans l'échantillon.

A cet égard, une telle interférence n'est pas non plus à craindre dans le cas des eaux et des sédiments.

### Forme de liaison de Hg

Nous résumerons comme suit les considérations très importantes qu'il y aurait lieu de développer à ce sujet. Il n'a pas été trouvé de différence entre teneurs de mêmes poissons déterminées suivant les méthodes 1 ou 2 (et 3). Or, suivant la méthode (1), Hg de  $\text{CH}_3 - \text{Hg} - \text{Cl}$  (solution synthétique du produit chimique pur) n'est pas dosé, tandis qu'il l'est suivant les méthodes 2 et 3.

C'est-à-dire que la forme précise de combinaison de Hg dans les poissons est à déterminer, ce que prévoit notre programme de travaux.

### Résultats

L'étude systématique de poissons de la mer du Nord est en cours. La pêche est effectuée par la Station de Pêche Maritime d'Ostende qui s'occupe aussi de

toute la biométrie.

On trouvera ci-après des informations concernant cette première campagne.

- Lieux de pêche (figure 63)

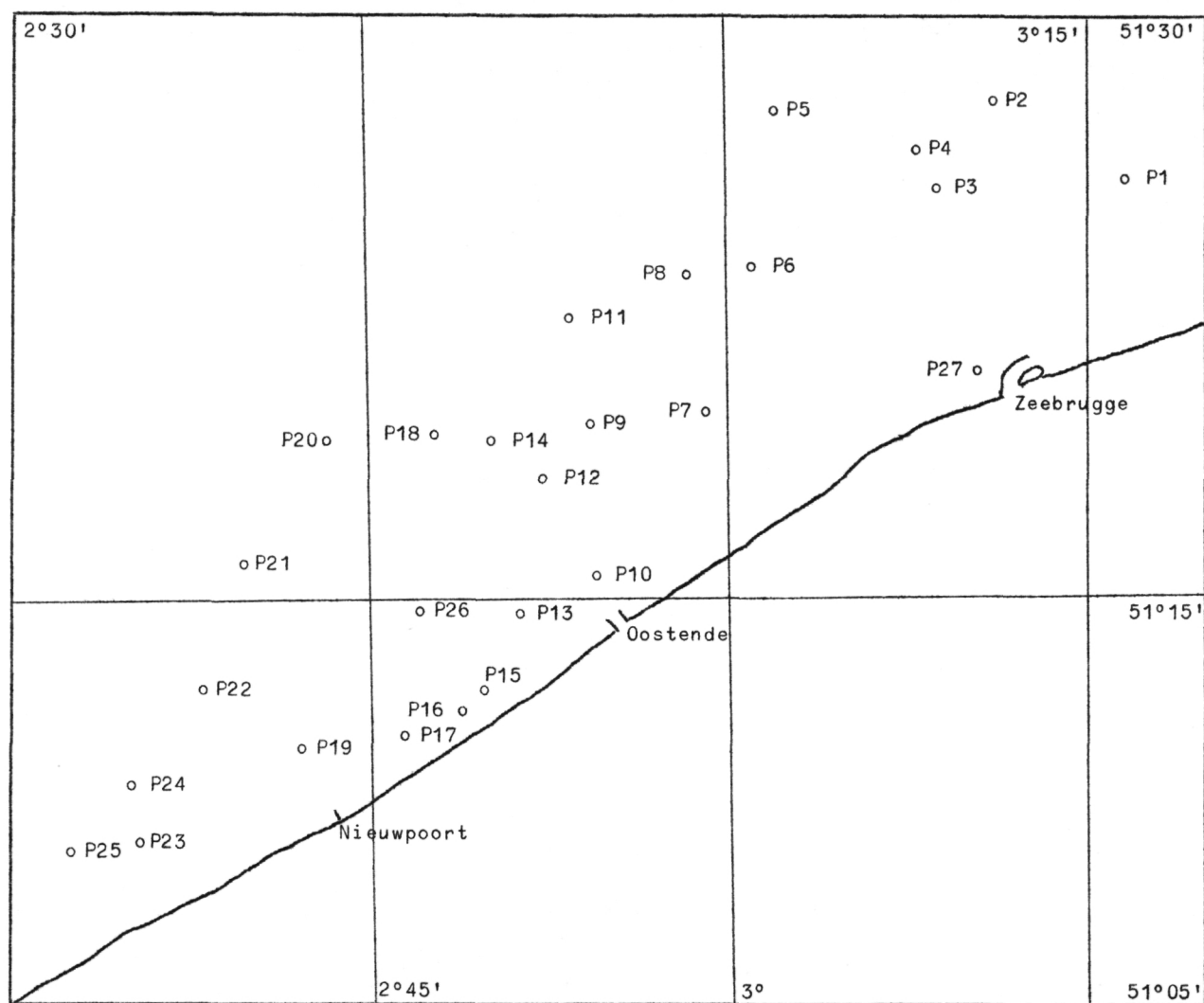


fig. 63.- Lieux de pêche.

- Teneurs en Hg des filets, par échantillons (page 179)
- Discussion des résultats Hg/filets de poissons (pages 180-182)
- Teneurs en Hg : filets, têtes et arêtes (page 183)

TENEURS EN MERCURE

(Valeurs exprimées en ppm Hg sur filets de poisson égouttés)

Stations	A1	A2	A3	A4	B1	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
1					0,06				0,33			
2	0,08	0,04			0,09			0,09				
3								0,07	0,26			
4	0,07	0,05			0,08				0,17			
5 *			0,4		0,2				0,18			
6	0,04		0,12		0,12		0,09					
7					0,06		0,10					
8	0,07		0,26				0,11			0,02		
9 *			0,29		0,45						0,07	
11	0,095		0,24		0,1		0,09					
12			0,15	0,11	0,12		0,1					
13			0,07	0,11	0,14			0,11				
14	0,09				0,07							
20	0,11	0,02			0,1	0,08						
21	0,12	0,04			0,1				0,07			
22 *		0,07	0,28				0,1					
23 *	0,19	0,22			0,27							
26 *	0,15			0,12	0,13			0,13				
27 *								0,19				0,06

\* : sur filets sans peau. Les autres : sur filets plus peau.

Dénominations

A1 : plie (pladijs)	B4 : gadus luscus (steenbolck)
A2 : limande (schar)	B5 : perlon (roodbaard)
A3 : plie (bot)	B6 : maquereau (horsmakreel)
A4 : sole (tong)	B7 : orphie (geep)
B1 : merlan (wijting)	B8 : hareng (haring)
B3 : trigle (knorhaan)	B9 : sprat (sprot)

Méthode : A.A(MAS 50) sur 1 g , attaque  $H_2SO_4-KMnO_4$  .

- Déterminations comparatives de Hg dans des poissons d'eau douce provenant de la Vière (Orgeo), fournis par la Station de recherches des Eaux et Forêts de Groenendaal du Ministère de l'Agriculture (pages 184-185)



Programme (collaboration Station Pêche Maritime - I.R.C.)

- Des échantillons de nouvelles campagnes sont en cours d'étude.
- Le programme prévoit l'étude de poissons pêchés tout au long de la côte belge, tous les trimestres; idem provenant de zones de déversement proches de la côte belge, tous les mois; idem provenant de la minque, toutes les semaines.
- Les déterminations porteront sur un maximum de polluants.
- La distribution du Hg et ses formes de combinaison dans les poissons seront recherchées.
- Des corrélations seront établies entre résultats obtenus par la Station de Pêche Maritime et ceux de l'I.R.C.

Discussion

Les résultats ont été groupés par stations et par espèces de poissons. Ci-après, on trouvera les teneurs moyennes des poissons pour chaque station.

Stations	Nombre d'échantillons	Teneurs moyennes	$\sigma$	$\nu$ %
1	2	0,195	0,191	98
2	4	0,075	0,024	31,7
3	2	0,165	0,134	81,4
4	4	0,09	0,053	57,5
5	3	0,26	0,12	46,8
6	4	0,09	0,038	40,8
7	2	0,08	0,028	35,4
8	4	0,115	0,103	89,9
9	3	0,27	0,191	70,7
11	4	0,13	0,073	55,3
12	4	0,12	0,022	18
13	4	0,11	0,028	26,7
14	2	0,08	0,014	17,7
20	4	0,08	0,04	52
21	4	0,08	0,035	42,4
22	3	0,15	0,114	75,7
23	3	0,22	0,038	17,1
26	4	0,13	0,013	9,5
27	2	0,125	0,092	73,5

Pour cette première campagne, une telle table n'est pas significative étant donné le petit nombre d'échantillons par station et le fait qu'il ne s'agit pas toujours des mêmes espèces d'une station à l'autre.

Au départ du tableau des résultats analytiques, les teneurs en Hg des différents poissons ont été reportées graphiquement d'après les stations d'origines, dans le sens général N - S .

A première vue, il semble apparaître que :

#### Stations

- 1) L'allure générale des variations de teneurs pour chacune des espèces de poisson, vis-à-vis des stations peut être considérées comme semblables.
- 2) Il existe des stations où tous les poissons accusent une nette augmentation de la teneur en Hg . C'est notamment le cas pour les stations 23, 9, 8 et 5 .
- 3) Les stations à maxima et minima pourraient être relativement voisines, telles par exemple 9 maximum entre 7, 12 et 14 minimum; ou d'autre part, 6 minimum entre 5 et 8 maximum (peut-être doit-on tenir compte d'influences locales : courants, bancs de sable, etc.)

#### Poissons

Teneur moyenne générale des 62 poissons : 0,13 ppm Hg ,  
 $\sigma = 0,086$  ;  $v = 66,07$  .

Teneurs moyennes par espèces

Espèces	Nombre de spécimens	Teneur moyenne ppm Hg	$\sigma$	$v$ %
A1	10	0,102	0,043	42,8
A2	6	0,07	0,072	97,2
A3	8	0,23	0,107	47,3
A4	3	0,113	-	-
B1	15	0,139	0,102	73,3
B3	1	0,08	-	-
B4	6	0,10	0,0075	7,66
B5	5	0,118	0,046	39
B6	5	0,202	0,098	48,7
B7	1	0,02	-	-
B8	1	0,07	-	-
B9	1	0,06	-	-

Ici également les moyennes n'ont pas grande signification à cause du trop petit nombre de spécimens analysés par espèce. Ce qui apparaît en tous cas c'est une grande variété de teneurs pour une même espèce, par exemple B 1 (15 spécimens,  $v = 73,3 \%$ ).

En ce qui concerne des teneurs isolées anormalement élevées : A 3 (plies) et B 1 (merlans) atteignent jusqu'à 0,4 et 0,45 ppm Hg .

#### Méthode d'analyse

- 1 g de poisson est mis dans 40 ml  $H_2SO_4$  concentré à 50-60°C .
- par après, ajouter  $KMnO_4$  5 % jusqu'à coloration pourpre persistante.
- réduire l'excès par  $NH_2OH.HCl$  5 % et quelques gouttes de  $SnCl_2$  .
- doser Hg suivant la méthode « MAS 50 Mercury Analyser System » .

N.B. : D'une part, une variante de cette méthode est à l'étude, d'autre part, les échantillons seront échangés entre laboratoires, pour contrôle.

#### Reproductibilité

La reproductibilité a été estimée d'après une série de poissons analysés en double et l'équation

$$S = \sqrt{\frac{\sum \omega^2}{2R}}$$

où  $\omega$  est l'écart entre 2 déterminations sur même poisson et R le nombre d'analyses en double.

Stations	Espèces	1	2	Moyenne	$\omega$
1	B6	0,36	0,30	0,33	0,06
5	A3	0,45	0,35	0,40	0,10
9	B1	0,50	0,40	0,45	0,10
13	A3	0,07	0,06	0,06	0,01
21	B6	0,05	0,09	0,07	0,04
22	A3	0,30	0,26	0,28	0,04
23	A2	0,23	0,20	0,22	0,03
23	B1	0,25	0,28	0,27	0,03

d'où l'écart standard  $S = 0,042$  pour  $\bar{M} = 0,26$  .

A noter que l'écart standard cumule l'écart dû à l'échantillon et celui provenant de la méthode. En ce qui concerne le premier, il peut être important puisque les prises analysées en double ont été prélevées successivement sur le filet sans qu'il soit effectué d'échantillonnage moyen préalable.

Hg/têtes/filets/arêtes

Stations	A1 (plies)				B1 (merlans)			
	Têtes ppm	Hg têtes Hg filets %	Arêtes ppm	Hg arêtes Hg filets %	Têtes ppm	Hg têtes Hg filets %	Arêtes ppm	Hg arêtes Hg filets %
1					0,02	33	0,02	33
2	0,05	63	0,05	63	0,06	67	0,05	56
4	0,04	57	0,04	57	0,05	63	0,05	63
5					0,09	45	0,08	40
6	0,02	50			0,08	67	0,07	58
7					0,04	67	0,02	50
8	0,04	57	0,04	57				
9					0,14	31	0,14	31
11	0,05	53	0,05	53	0,07	70	0,06	60
12					0,06	50	0,05	42
13					0,07	50	0,07	50
14	0,04	44	0,04	44	0,04	57	0,04	57
20	0,05	45	0,05	45	0,06	60	0,05	50
21	0,05	46	0,05	46	0,05	50	0,04	40
23	0,1	53	0,09	47	0,12	44	0,12	44
26	0,09	60	0,09	60	0,05	38	0,05	38

	A1 (plies)		B1 (merlans)	
	Têtes	Arêtes	Têtes	Arêtes
$\bar{X}$ (moyenne) (ppm)	0,053	0,056	0,067	0,061
$\sigma$	0,024	0,02	0,032	0,032
$\nu$ (%)	45,4	35,7	46,3	52,5
$\frac{\bar{X}}{\bar{X} \text{ filets}}$ (%)	51,96	54,9	48,2	43,88

Corrélation : ppm Hg filets (Y) - ppm Hg têtes (X) :  $Y = mX + h$

A1 : coefficient de corrélation  $r = 0,951$  ,  $h = 0,01$  ,  $m = 1,719$  ;

B1 :  $r = 0,921$  ,  $h = 0,062$  ,  $m = 3,027$  .

Corrélation : ppm Hg filets — ppm Hg arêtes

A1 :  $r = 0,916$  ,  $h = 0,007$  ,  $m = 1,719$  ;

B1 :  $r = 0,94$  ,  $h = 0,04$  ,  $m = 2,962$  .

Poissons d'eaux douces

Il a été effectué des déterminations de teneurs en Hg sur les espèces suivantes : chabot, vairon, loche et truite.

Les résultats obtenus sont reproduits dans les tableaux ci-après.

Chabot

(déterminations faites sur poissons entiers)

Longueur (cm)	Poids (g)	ppm Hg
8,5	7,2506	0,030
7	5,0505	0,016
6	3,2446	0,014
7	5,3638	0,026
7	4,4706	0,045

$n = 5$  ,  $\bar{X} = 0,019$  ,  $\sigma = 0,008$  ,  $v = 42,1 \%$  .

Vairon

(déterminations faites sur poissons entiers)

Longueur (cm)	Poids (g)	ppm Hg
8	5,3753	0,035
7	3,8870	0,032
9,5	9,9549	0,076
8,5	8,1683	0,068
7,5	4,6266	0,037
6,5	3,5392	0,035

$n = 6$  ,  $\bar{X} = 0,047$  ,  $\sigma = 0,019$  ,  $v = 40,43 \%$  .

Loche

(déterminations faites sur poissons sans queue ni tête)

Longueur (cm)	Poids (g)	ppm Hg
11,5	9,5626	0,10
11,5	10,8228	0,07
10,5	8,0103	0,04
9,5	5,8812	0,04
9,5	6,2283	0,04
9,5	4,2938	0,03

$n = 6$  ,  $\bar{X} = 0,05$  ,  $\sigma = 0,03$  ,  $v = 60 \%$  .

Truite fario

D'une truite de 20 cm , il a été pris un filet dont trois échantillons ont été découpés pour analyse.

Echantillon 1 : 4,8332 g , 0,034 ppm Hg

Echantillon 2 : 5,0681 g , 0,042 ppm Hg

Echantillon 3 : 5,1731 g , 0,041 ppm Hg

$\bar{X} = 0,039$  ,  $\sigma = 0,004$  ,  $v = 10 \%$  .

Les coefficients de corrélation entre les longueurs et la teneur ont été déterminés pour le chabot, le vairon et la loche.

Chabot :  $r = 0,40$

Vairon :  $r = 0,88$

Loche :  $r = 0,77$

Dans les cas vairon et loche, il y a une certaine corrélation entre la longueur et la teneur en Hg .